View metadata, citation and similar papers at core.ac.uk
brought to you by CORE
provided by Creative Repository of Electro-Communications

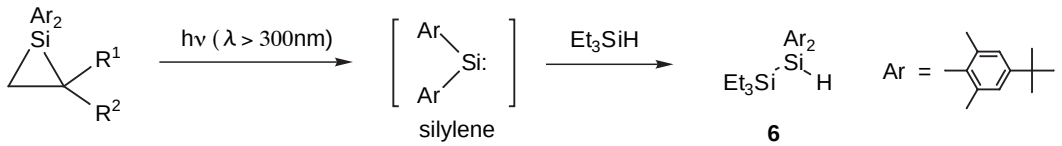
修 士 論 文 の 和 文 要 旨

大学院	電気通信学研究科	博士前期課程	量子・物質工学 専攻
氏 名	清水 雅也	学籍番号	0333015
論 文 題 目	シラシクロプロパン類の合成 及びカルボニル化合物との光付加反応		

要 旨

[序]近年、高周期14族元素化合物の化学において低配位性化学種の研究が盛んに行われている。とりわけカルベンのケイ素類縁体シリレンは、例えばポリシラン高分子の光分解反応における活性種として重要な存在である。シリレン生成反応は一般的に紫外線照射や高温での加熱等、高エネルギー条件が必要であり、合成等にしばしば不利である。本研究ではシリレン前駆体としてシラシクロプロパンに着目し、その分解反応の置換基依存性を調べた。一方、シラシクロプロパンは良好な電子供与体でもあるので、種々の電子移動反応を行うことが期待される。特にα位にフェニル基を有する場合フェニル基のπ軌道と環内Si-Cσ結合とのσ－π共役のため電子供与性が向上すると予想される。

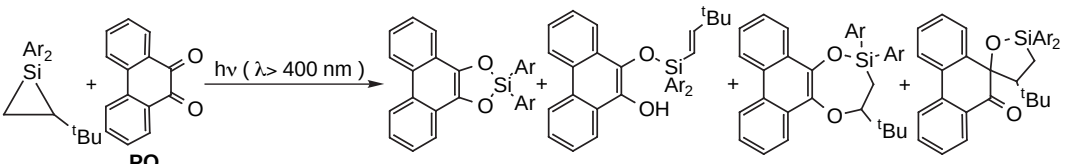
[結果と考察]下記の**1**～**5**をシリレン前駆体として検討した。シリレン捕捉剤としてトリエチルシランを用い、高圧水銀灯(λ>300nm)を用いて光照射を行ったところ、シリレン挿入生成物であるジシラン**6**が得られた。シリレン発生能を比較すると**4**や**5**の効率がよいことがわかった。一般的に用いられているトリシラン型前駆体は同条件下不活性である。また低温マトリックス法によって**5**からのシリレン生成の観測を試みた。3-メチルペンタン中、77Kにおいて紫外光照射したところ580nm付近にシリレンの吸収が確認できた。これらの結果より**4**や**5**はシリレン前駆体として有効であることが示された。



1 : $R^1 = R^2 = H$ **2** : $R^1 = {}^tBu$, $R^2 = H$ **3** : $R^1 = SiMe_3$, $R^2 = H$

4 : $R^1 = Ph$, $R^2 = H$ **5** : $R^1 = Ph$, $R^2 = Ph$

次に**7**の電子供与性の検討のためカルボニル化合物との光反応を行った。*0*-キノンであるフェナントラキノン(**PQ**) 存在下、可視光照射を行ったところ、シリレン部位がトランスファーした生成物**8**、開環付加体**9**や環状付加体**10**、**11**が得られた。併せてシクロプロパンと**PQ**との反応を行いその電子移動過程について検討した。



	8	**9**	**10**	**11**
7 : Ar = in benzene	21%	25%	5%	5%
in CH_3CN / CH_2Cl_2	-	9%	9%	3%